

LIGHT EMITTING COMPONENT COMPRISING ORGANIC LAYERS

Patent number: JP2004514257T
Publication date: 2004-05-13
Inventor:
Applicant:
Classification:
 - international: **H01L51/50; H01L51/50; (IPC1-7):**
 H05B33/14; H05B33/22
 - european: H01L51/50E; H01L51/50G2; H01L51/50K
Application number: JP20020543714T 20011120
Priority number(s): DE20001058578 20001120;
 WO2001DE04422 20011120

Also published as:

WO0241414 (A1)
 US7074500 (B2)
 US2004062949 (A1)
 EP1336208 (A0)
 DE10058578 (A1)

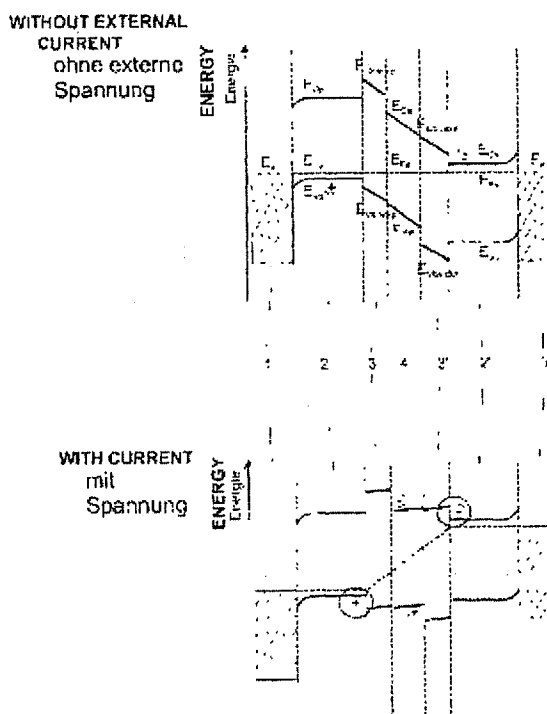
more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2004514257T

Abstract of correspondent: **WO0241414**

The invention relates to a light emitting component comprising organic layers, in particular to an organic light emitting diode. The component consists of at least one doped charge carrier transport layer (2), a light emitting layer (4) and contact layers (1, 5) and is characterised in that a blocking layer (3; 3') consisting of an organic material is provided between the charge carrier transport layer (2, 2') and the light emitting layer (4). According to the invention, the energy levels of the charge carrier transport layer are chosen in such a way that efficient doping is possible and the blocking layer nevertheless ensures that non-radiating recombination processes on the interface with the emitting layer are prevented.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-514257

(P2004-514257A)

(43) 公表日 平成16年5月13日 (2004.5.13)

(51) Int. Cl. ⁷

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

H05B 33/14

H05B 33/22

H05B 33/22

A

B

D

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2002-543714 (P2002-543714)
 (86) (22) 出願日 平成13年11月20日 (2001.11.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年5月19日 (2003.5.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2001/004422
 (87) 国際公開番号 W02002/041414
 (87) 国際公開日 平成14年5月23日 (2002.5.23)
 (31) 優先権主張番号 100 58 578.7
 (32) 優先日 平成12年11月20日 (2000.11.20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, B A, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, S D, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(71) 出願人 503180100
 ノヴァレッド・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
 シュレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、01069 ドレスデ
 ン、ツェレシャー・ヴェーク、17
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100093919
 弁理士 奥村 義道
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 寛

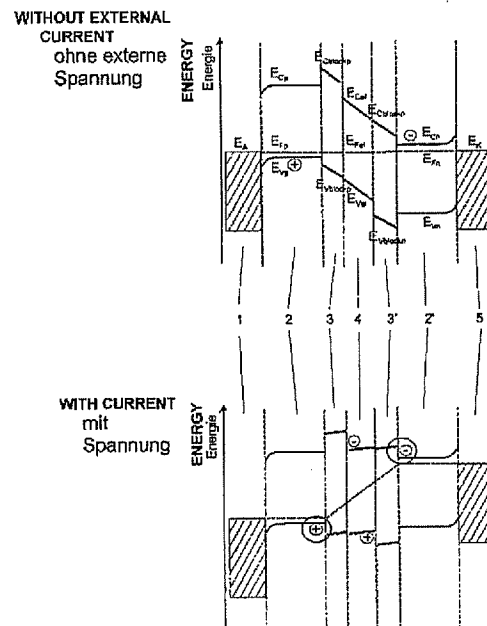
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機層を持つ発光素子

(57) 【要約】

【課題】 この発明は、有機層を持つ発光素子、特に有機発光ダイオードに関する。

【解決手段】 この素子は、すくなくとも一つの不純物を添加した荷電粒子伝導層 (2) と、一つの発光層 (4) と、二つの接点層 (1, 5) から成り、荷電粒子伝導層 (2, 2') と発光層 (4) の間に、有機物の材料から成る防御層 (3; 3') を配備していることを特徴とする。この発明により、荷電粒子伝導層のエネルギー準位は、効率的なドーピングが可能であるとともに、それにもかかわらず防御層が発光層との境界面で非放射再構成の発生を防止する作用を持つように選択される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

すくなくとも一つの不純物を添加した荷電粒子伝導層（２）と、一つの発光層（４）と、二つの接点層（１，５）から成る、有機層を持つ発光素子、特に有機発光ダイオードにおいて、荷電粒子伝導層（２）と発光層（４）の間に、有機物の材料から成る一つの防御層（３）を備えていることを特徴とする素子。

【請求項 2】

前記の素子が、正孔を注入する一つの陽極（１）と、有機物の主要物質と受容体用のドーピング物質から成る、正孔を伝導するための一つの正孔伝導層（２）と、有機物の一つの第一の正孔側の防御層（３）と、一つの発光層（４）と、有機物の一つの第二の電子側の防御層（３'）と、有機物の主要物質とドナー用のドーピング物質から成る、電子を伝導するための一つの電子伝導層（２'）と、電子を注入するための一つの陰極（５）から構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の素子。

10

【請求項 3】

陽極（１）と陰極（５）が金属であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の素子。

【請求項 4】

正孔伝導層（２）と、防御層（３）と、発光層（４）から成る層の組み合わせが、多重に配備されていることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 5】

発光層が複数の層から構成されていることを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか一つに記載の素子。

20

【請求項 6】

陽極（１）と正孔伝導層（２）間および／または電子伝導層（２'）と陰極（５）間に、それぞれ接触を改善する層が配備されていることを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 7】

正孔伝導層（２）および／または電子伝導層（２'）における混合物のモル濃度が、ドーピング分子の主要物質分子に対する比に関して、1：100，000～5：1 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 から 6 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 8】

正孔伝導層（２）および／または電子伝導層（２'）と防御層（３，３'）の層厚が、0.1 nm～50 μm の範囲にあることを特徴とする請求項 1 から 7 までのいずれか一つに記載の素子。

30

【請求項 9】

防御層（３；３'）が、それらに対応する隣接するドーピングされた層よりも薄いことを特徴とする請求項 8 に記載の素子。

【請求項 10】

防御層（３；３'）は、隣接するエネルギー状態に関して、多数電荷粒子が荷電粒子伝導層／防御層の境界面で、少数電荷粒子が発光層／防御層の境界面で、その大部分が押し止められるように、そのエネルギー状態が算定されていることを特徴とする請求項 1 から 9 までのいずれか一つに記載の素子。

40

【請求項 11】

防御層（３；３'）の層厚は、それらの対応する隣接する伝導層（２；２'）における物質の荷電分子と電界発光層の荷電分子間におけるエクシプレックスの形成ならびにドーピングエージェントによる消光を防止するように算定されていることを特徴とする請求項 1 から 10 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 12】

前記の層のエネルギー準位が、以下のとおり、

a) E_{vp} 、 E_{cp} は、正孔を伝導する混合層の主要物質の最高占有エネルギー準位（価電子帯に対応）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯に対応）であり、

50

b) $E_{vb1ockp}$, $E_{cb1ockp}$ は、正孔側の防御層の最高占有エネルギー準位（価電子帯）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯）であり、

c) E_{ve1p} , E_{ce1p} は、電界発光層の（正孔注入側の）最高占有エネルギー準位（価電子帯）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯）であり、

d) E_{ve1n} , E_{ce1n} は、電界発光層の（電子注入側の）最高占有エネルギー準位（価電子帯）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯）であり、その際電界発光層がただ一つの層から成る典型的な場合には、 $E_{ve1p} = E_{ve1n}$ 、 $E_{ce1p} = E_{ce1n}$ であり、

e) $E_{vb1ockn}$, $E_{cb1ockn}$ は、電子側の防御層の最高占有エネルギー準位（価電子帯）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯）であり、

f) E_{vn} , E_{cn} は、電子を伝導する混合層の主要物質の最高占有エネルギー準位（価電子帯）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯）であり、

その際、

g) $E_{vb1ockp} - E_{ve1p} < 0.3 \text{ eV}$; $E_{cb1ockn} - E_{ce1n} > -0.3 \text{ eV}$ 、

h) $E_{cb1ockp} > E_{ce1p}$; $E_{vb1ockn} < E_{ve1n}$ （室温で、数 kT だけ、より大きい、またはより小さい値となる）、

i) $E_{vp} > E_{ve1p}$ または $E_{cn} < E_{ce1n}$ の場合、 $E_{vp} > E_{vb1ockp}$ または $E_{cn} < E_{cb1ockn}$ となる（室温で、数 kT だけ、より大きい、または小さい値となる）、

と規定されることを特徴とする請求項 1 から 11 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 13】

前記のエネルギー準位が、前記の層を組み合わせた状態に関するものであることを特徴とする請求項 12 に記載の素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、有機層を持つ発光素子、特に請求項 1 の上位概念にもとづく有機発光ダイオードに関する。

【0002】

【従来の技術】

有機発光ダイオードは、1987年にTang氏ほかによる低動作電圧の発表（C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51(12), 913 (1987)）以来、大画面ディスプレイの実現に関する有望な候補である。それらは、有機材料から成る連続した薄い（典型的には $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ ）層から構成されており、それらの有機材料は、有利には真空中で蒸着させられるか、あるいは回転塗布法でポリマー構造にされている。それらは、金属層による電氣的ボンディング後は、例えば、ダイオード、発光ダイオード、フォトダイオードならびにトランジスタのような、多様な電子素子または光電素子を構成し、これらは無機層を基本とする既成の素子とその特性を競い合っている。

【0003】

有機発光ダイオード（OLED）の場合には、外部電圧を印加した場合に接点から隣接する有機層への荷電粒子（片側から電子、別の側から正孔）の注入、それに続く活性領域における励起子（電子と正孔の対）の形成およびこれらの励起子の放射再結合により、光が発生し、発光ダイオードから放射される。

【0004】

無機物（珪素、砒化ガリウムのような半導体）を基本とする従来の素子に対する有機物を基本とするこのような素子の利点は、非常に大きな面を持つ素子、すなわち大きな表示素子（ディスプレイ、スクリーン）を製造することができることにある。有機母材は、無機材料に対して比較的安価である（材料ならびにエネルギーコストが少ない）。さらに、こ

10

20

30

40

50

これらの材料は、無機材料に対して処理温度が低いおかげで、柔らかい基板上に塗布することができ、このことはディスプレイおよび照明技術における非常に多くの新規な応用を開くものである。

【0005】

このような素子の基本構造は、以下の中の一つまたは複数の層から成る構造である。

【0006】

1. 支持体、基板
2. 正孔注入（正極）の、大抵は透過な基板電極
3. 正孔注入層
4. 正孔伝導層（HTL）
5. 発光層（EL）
6. 電子伝導層（ETL）
7. 電子注入層
8. 電子注入（負極）の被覆電極、大抵は小さな仕事関数を持つ金属
9. 周囲環境による影響を排除するための金属被膜

10

大抵は幾つかの層（2., 5. および 8. を除く）が省略されるか、あるいは一つの層が複数の特性を合わせ持つのが、一般的である。

【0007】

米国特許第 5093698 号明細書において、導電率を高めるために、正孔伝導および／または電子伝導層に別の有機物分子をドーピングすることが開示されている。しかし、このアプローチに対しては、もはや追加の研究は行われていない。

20

【0008】

OLED の電気的な特性（すなわち特に動作電圧および発光効率）の改善のための他の周知のアプローチは、次のとおりである。

【0009】

- 1) 発光層の改善（新規な材料）[Hsieh 氏ほかの米国特許第 5674635 号]
- 2) 基質材料とドーピングエージェントから成る発光層の形成、その際基質からドーピングエージェントへのエネルギー移行が発生し、励起子の放射再結合がドーピングエージェント上だけで起こる、[Tang 氏ほかの米国特許第 4769292 号、米国特許第 5409783 号、H. Vestweber 氏と W. Riess 氏による Synthetic Metal, 91 (1997) 誌の 181~185 ページの「Highly efficient and stable organic light-emitting diodes」]
- 3) 複数の有利な特性（導電率、層構造）を一体化させたポリマー（回転塗布可能な）または低分子量（蒸着可能な）の材料、または様々な材料の混合物からこれらを製造する（特にポリマー層の場合）[Mori 氏ほかの米国特許第 5281489 号]
- 4) エネルギー状態が段階的な値をとる複数の層を利用するか、または複数の物質から成る相応の混合物を利用することによる、有機層への荷電粒子の注入の改善 [Fujii 氏ほかの米国特許第 5674597 号、米国特許第 5601903 号、Sato 氏ほかの米国特許第 5247226 号、Tomimaga 氏ほかの「Appl. Phys. Lett. 70 (6), 762 (1997)」、Egusa 氏ほかの米国特許第 5674597 号]
- 5) より適した材料を伝導層に混合することによる伝導層の伝導特性の改善。その際、例えば正孔層内でのドーピングエージェント／混入物上における伝導が発生する（荷電粒子の伝導が基質材料の分子上で起こる前述のドーピング法と異なる）[Y. Hamada 氏ほかの欧州特許公開第 961330 号]

30

40

【0010】

実際に既に長い期間にわたって広く利用されている、無機材料を基本とする発光ダイオードと異なり、これまで有機素子は、相当に高い電圧で動作させなければならなかった。それに関する原因は、接点から有機層への荷電粒子の不適切な注入と荷電粒子伝導層の比較

50

的悪い導電率と移動度にある。接点材料／荷電粒子伝導層の境界面には、動作電圧を相当に高めることとなるポテンシャル障壁が出来ている。この対策としては、米国特許第5093698号明細書に図示されているように、隣接する有機層へ電子を注入するのにより高いエネルギー準位（より低い仕事関数）を持つ接点材料、あるいは隣接する有機層へ正孔を注入するのにより低いエネルギー準位（より高い仕事関数）を持つ接点材料を利用することが可能である。第一の場合には、対応する金属の極度の不安定性と反応性が、第二の場合には、この接点材料の低い透明度が不利に働く。そのため、実際には目下のところ、正孔に関する注入接点としてほぼもっぱら、インジウム－錫酸化物（ITO）が用いられているが、その仕事関数は依然として低すぎる（透明な縮退半導体）。電子の注入のためには、アルミニウム（Al）、フッ化リチウム（LiF）の薄い層と組み合わせたアルミニウム、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）またはマグネシウムと銀（Ag）の混合層のような材料が用いられている。

10

【0011】

米国特許第5093698号明細書には、不純物を添加した荷電粒子伝導層（受容体分子の混入によるHTLのp型ドーピング、ドナー分子の混入によるETLのn型ドーピング）を利用することが記載されている。この目的でのドーピングにおいては、ドーピング物質を層に混入することによって、二つの関与する物質の一つから成る純粋な層と比較して、その層における荷電粒子密度の平衡状態を向上し、そのことは隣接する接点層からその混合層への導電率の改善と荷電粒子の注入の改良という形で現れるということを意味するものである。だが、依然として荷電粒子の伝導は、基質分子上で起こっている。米国特許第5093698号明細書によると、接点材料との境界面における注入層として、不純物を添加した層が用いられ、それらの間には（あるいは一つの不純物を添加した層だけを用いる場合には、別の接点に隣接して）発光層がある。ドーピングによって高められた荷電粒子密度の平衡状態とそれに関連したエネルギー帯のひずみにより、荷電粒子の注入が緩和される。米国特許第5093698号明細書によると、有機層のエネルギー状態（最高占有分子軌道[HOMO]のまたは最高エネルギーの価電子帯エネルギー、最低非占有分子軌道[LUMO]のまたは最低エネルギーの伝導帯エネルギー）は、ETLからの電子も、HTLからの正孔も追加の障壁も無くELに注入することができる状態にあり、そのことはHTL材料の非常に高いイオン化エネルギーとETL材料の非常に低い電子親和力を必要とするものである。ただし、このような材料は、極端に強い受容体あるいはドナーが必要なので、非常にドーピングが難しく、その結果この条件は、現実に入手可及な材料に関して、両面上においては完全には満たすことはできない。そこで、この条件を満たさないHTLまたはETL材料を用いる場合には、電圧の印加時に発光層（EL）との境界面の伝導層で荷電粒子が蓄積されることとなる。このような蓄積は、例えば、エクシプレックス（これはHTLまたはETLにおける荷電粒子とELにおける反対の荷電粒子から成る）の形成によって、基本的に境界面における励起子の非放射再結合を促進してしまう。そのようなエクシプレックスは、大部分が非放射再結合し、その結果エクシプレックスの形成は、非放射再結合のメカニズムを表すものである。さらに、ドーピングしたHTLまたはETLを用いる場合、ドーピングした材料においてはデバイの遮蔽距離が非常に小さく、そのため境界面近辺では荷電粒子密度が非常に高くなるので、エクシプレックスの形成の問題が深刻となる。そのほか、ELのすぐ近くのドーピングエージェントは、例えばフォルスターのエネルギー移動によって、蛍光の消滅につながるものである。

20

30

40

【0012】

各発光層における荷電粒子の平衡状態を改善するためのOLEDの防御層は、文献により知られている。その機能は、荷電粒子が発光層から離れるのを防止することにある。したがって、発光層における電子の場合、その条件は、電子の防御層（この層は、発光層と正孔伝導層の間にある）のLUMOが明らかに発光層のLUMOより上にあり、この防御層は、その次の正孔伝導層への電子のトンネリングがもう起こらない厚さに形成しなければならないということである。発光層の正孔に関して、HOMOのエネルギーに関して同じ論証が成り立つ。それに関する例は、Jpn. J. Appl. Phys. 39(2

50

000), Part 2, No. 8A のページ L828~L829にあるM. J. YangとT. Tsutsui両氏の「Use of Poly(9-vinylcarbazole) as host material of Iridium complexes in high-efficiency organic light-emitting devices」、Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 7のページ888~890にあるR. S. Deshpande 氏ほかの「White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer」、Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996), Part 1, No. 9A のページ4813~4818にあるM. HamaguchiとK. Yoshino両氏の「Color-variable emission in multilayer polymer electroluminescent devices containing electron blocking layer」に見える。特別な青色OLEDの製造に関しては、適切な防御層を選択することとそれによって考えられる放射領域を限定することは、特に意味があることである。

【0013】

有機放射材料と低いイオン化エネルギーを持つ不純物を添加していない伝導材料間でのエクシプレックスの形成に関する指摘は、Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 6のページ636~638にあるK. Itano氏ほかの「Exciplex formation at the organic solid-state interface: yellow emission in organic light-emitting diodes using green-fluorescent tris(8-Quinololinolato) aluminium and hole-transporting molecular materials with low ionization potentials」、Adv. Mater. 11 (1999) 4のページ283~285にあるT. Noda 氏ほかの「A blue-emitting organic electroluminescent device using a novel emitting amorphous molecular material, 5,5'-bis(Dimesitylboryl)-2,2'-bithiophene」にある。後者には、この作用を低減させるための防御層の利用が示されているが、ただし不純物を添加した伝導層に関連したものではない。HOMOが低いところにある材料はp型にドーピングし難いが、HOMOが高いところにある材料は発光層の境界面においてエクシプレックスの形成を促進するという、基本的なジレンマは、これまで専門の文献には開示されていない。そのため、この問題の解決法を提案する特許も無い。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の課題は、低減した動作電圧で動作させることができ、向上した発光効率を有する、不純物を添加した荷電粒子伝導層を基本とする発光素子を提示することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

この課題は、この発明にもとづき、請求項1の上位概念に挙げられた特徴と組み合わせて、不純物を添加した荷電粒子伝導層と発光層との間に、有機材料から成る防御層を配備することによって解決され、その際この防御層は、特に発光層の境界面におけるエクシプレックスの形成による、非放射再結合チャネルの発生を防止する特性を持つものである。有利には、防御層、荷電粒子伝導層および発光層のエネルギー状態を、以下のとおり互いに整合させることによって、この素子が実現される(符号の説明と図3を参照)。

【0016】

a) p型にドーピングされた正孔伝導層(2)と正孔側の防御層(3)に関する条件:

$E_{vp} > E_{vblockp}$ (正孔の注入／伝導層の最高占有分子エネルギー準位 [価電子帯における HOMO] > 正孔側の防御層の HOMO エネルギー準位)

b) n 型にドーピングされた電子伝導層 (2') と電子側の防御層 (3') に関する条件:

$E_{cn} < E_{cblockn}$ (電子の注入／伝導層の最低非占有分子エネルギー準位 [伝導帯または LUMO] < 電子側の防御層の LUMO エネルギー準位)

c) 正孔側の防御層 (3) と発光層 (4) に関する条件:

$E_{vblockp} - E_{ve1} < 0.3 \text{ eV}$ (正孔側の防御層の HOMO エネルギー準位 - 発光層の HOMO エネルギー準位 < 0.3 eV)

d) 電子側の防御層 (3') と発光層 (4) に関する条件:

$E_{cblockn} - E_{ce1} > -0.3 \text{ eV}$ (電子側の防御層の LUMO エネルギー準位 - 発光層の LUMO エネルギー準位 > -0.3 eV)

この場合、前記の値の偏差は、常に素子の動作温度における数 kT に相当するものとすることができる (数 kT とは、5 kT まで、すなわち室温において約 5.25 meV を意味する)。

【0017】

荷電粒子伝導層は、有機物または無機物の物質 (ドーピングエージェント) の混合物によってドーピングされる。その際、多数荷電粒子伝導状態のエネルギー状態は、与えられたドーピングエージェントにおいて、効率的なドーピングが可能であるように (基質からドーピングエージェントへの出来るだけ完全な電荷移動が起こるように) 選択される。この発明では、防御層は、素子の荷電粒子伝導層と発光層間にあり、発光層では素子を通る電流によって注入される荷電粒子の電気エネルギーから光への変換が行われる。この発明では、防御層の物質は、印加される電圧 (動作電圧の方向) に対して、そのエネルギー準位のために防御層内の発光層との境界面において多数荷電粒子 (HTL 側: 正孔、ETL 側: 電子) の蓄積が発生しないように選択される。効率的にドーピングできることに伴う要求条件と同時にこの条件を実現するには、伝導層から防御層への荷電粒子の注入に対するエネルギー障壁を甘受することになる。

【0018】

その点では、このアプローチは、Ogura 氏ほかの欧州特許公開第 1017118 号明細書が示す「その特許にリストアップした実施例のどれも前述の条件を満足しない」とことは明らかに異なる。それに対応して、そこで言及されている発光ダイオードもまた、動作電圧に関しても効率に関しても、明らかに我々が示した実施例よりも劣るものである。欧州特許公開第 1017118 号明細書で提案された防御層は、少数荷電粒子の注入を防止するためだけに作用するものである。その作用は、我々が提案した防御層でも果たすことができる、すなわちそれは、発光層／防御層の境界層で少数荷電粒子を効率的に押し止めるという条件をさらに満足するものである。そのため、この素子の有利な実施形態においては、防御層と発光層のエネルギー準位は、以下の条件を満たすものである。

【0019】

a) 正孔側の防御層 (3) と発光層 (4) に関する条件:

$E_{hblockp} > E_{ce1}$ (正孔側の防御層の LUMO エネルギー準位 > 発光層の LUMO エネルギー準位)

b) 電子側の防御層 (3') と発光層 (4) に関する条件:

$E_{vblockn} < E_{ve1}$ (電子側の防御層の HOMO エネルギー準位 < 発光層の HOMO エネルギー準位)

さらに、この特許の素子に関しては、防御層が突き抜けられるほど薄い場合に、不純物を添加した伝導層のエネルギーギャップを、発光層から不純物を添加した伝導層自身への少数荷電粒子の注入が不可能であるように、大きく選ぶのが有利である。このことは、この発明にもとづき、以下の条件を満足することによって達成される。

【0020】

a) p 型にドーピングされた正孔伝導層 (2) と発光層 (4) に関する条件:

$E_{cp} > E_{ce1}$ (正孔の注入／伝導層のLUMO>発光層のLUMOエネルギー準位)

b) 電子側の防御層(3')と発光層(4)に関する条件:

$E_{vn} < E_{ve1}$ (電子の注入／伝導層のHOMOエネルギー準位<発光層のHOMOエネルギー準位)

この発明によるOLEDの構造の有利な実施形態は、以下の層を含むものである。

【0021】

1. 支持体、基板
2. 正孔注入(陽極=正極)の、有利には透明な基板電極
3. p型にドーピングされた正孔注入／伝導層
4. 周りの層のエネルギー状態に適合したエネルギー状態を持つ材料から成る正孔側の防御層(典型的には上記3.のp型にドーピングされた層より薄い)
5. 発光層
6. 周りの層のエネルギー状態に適合したエネルギー状態を持つ材料から成る、より薄い電子側の防御層
7. 強くn型にドーピングされた電子注入／伝導層
8. 電子注入(陰極=負極)の被覆電極、大抵は低い仕事関数を持つ金属
9. 周囲環境による影響を排除するための金属被膜

この発明では、防御層の物質は、印加される電圧(動作電圧の方向)に対して、そのエネルギー準位のために発光層(EL)に荷電粒子を効率的に注入でき、ELの境界面において、エクシプレックスの形成のような非放射再結合は不可能であるが、ELの荷電粒子を当該の二番目の層には注入できないように選択される。これは、この発明にもとづき、防御層の物質は、印加される電圧(動作電圧の方向)に対して、そのエネルギー準位のために多数荷電粒子(正孔側:正孔、電子側:電子)は、主に不純物を添加された荷電粒子伝導層／防御層の境界層で押し止められるが、少数荷電粒子は発光層／防御層の境界層で効率的に押し止められるように選択されるということを意味する。

【0022】

注入／伝導層と発光層のエネルギー状態は、既に一方の側で互いに適合しているので、防御層を一つだけ用いる場合においても、この発明の意義はある。また、場合によっては、片側(正孔または電子の伝導側)だけをドーピングすることもできる。さらに、層3と7における荷電粒子注入と荷電粒子伝導の機能を複数の層に分割することができ、そのうちの少なくとも一つはドーピングされる。ドーピングのモル分率は、典型的には1:10~1:10000の範囲内にある。ドーピングエージェントが基質分子よりはるかに小さい場合には、例外的にドーピングエージェントをその層の基質分子より多くすることができる(5:1まで)。ドーピングエージェントを有機物または無機物とすることができる。防御層の典型的な層厚は、1nm~20nmまでの範囲にあるが、場合によってはより厚くすることができる。典型的には、防御層は、対応する隣接するドーピングされた層よりも薄いものである。防御層の層厚は、対応する隣接する混合層における物質の荷電分子と電界発光層の荷電分子間のエクシプレックスの形成とドーピングエージェント自身による消光を防止するのに十分な大きさでなければならない。

【0023】

まとめると、この発明による機能は、以下のとおり記述できる。有機物の伝導材料(ここでは正孔側についてだけ記述するが、HOMOとLUMOの概念を入れ替えれば電子側についても同様のことが言える)を効率的にp型にドーピングできるようにするためには、そのイオン化ポテンシャルを比較的低くしなければならず、そのことによって伝導層と発光層間のHOMO間隔が大きくなる。効率的なドーピングの結果は、その層においてはすべてのドーピングエージェントが完全にイオン化した状態にあるということである(p型のドーピングの場合には、ドーピングエージェント、受容体が、すべてマイナスの電荷を持つ)。そのため、発光層から伝導層のドーピングエージェントへの電子の注入は、もはや不可能となる。効率的なドーピングにおいてはもはや存在しない欠点、すなわち伝導層

における電荷を持たないドーピングエージェントを、O g u r a 氏ほかの欧州特許公開第1017118号明細書の特許で取り上げているということである。そこでは、発光層から正孔伝導層への電子の注入を防止するための防御層によって、それを解決している。それと違って、ここで提案している解決法では、防御層は、主にエクシプレックスの形成を防止するものであるが、(O g u r a 氏ほかの欧州特許公開第1017118号明細書の特許とは異なり)荷電粒子に対するトンネリングの障壁になってはならないので、防御層を極端に薄く選択している。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下において、この発明を実施例にもとづきさらに詳しく説明する。

10

【0025】

図1では、陽極(E_A)、強くp型にドーピングされた正孔注入/伝導層(E_{Vp} , E_{Cp} , E_{Fp})、電界発光層(E_{Vei} , E_{Cei} , E_{Fei})、強くn型にドーピングされた電子注入/伝導層(E_{Vn} , E_{Cn} , E_{Fn})および陰極から構成される、理論的に理想の構造が表されている。電圧が印加された(陽極をプラスの極性とした)場合、陽極からは正孔が、陰極からは電子が発光層の方向に注入される。p型にドーピングされた層の発光層との境界面には正孔にとっての障壁は出現せず($E_{Vp} < E_{Vei}$)、同様にn型にドーピングされた層の発光層との境界面には電子にとっての障壁は出現せず($E_{Cn} > E_{Cei}$)、ならびに発光層のp型にドーピングされた層またはn型にドーピングされた層との境界面には電子または正孔にとっての高い障壁があるので($E_{Cei} < E_{Cp}$ または $E_{Vei} > E_{Vn}$)、荷電粒子(電子と正孔)は、発光層に集まり、そこでそれらは効率的に励起子(Exciton)を形成し、放射再結合することができる。現実的には、これらの層は、多数の部分的に対立する性質を一体化しなければならないので、上記のパラメータを持つ層の組み合わせは、今日まで発見されておらず、もしかすると発見されることはないかもしれない。実現可能な層構成は、図2(模式的なエネルギー状態)に示したようなものである。

20

【0026】

有機物の材料(四フッ化テトラシアノキノジメタン F_4 -TCNQ)をp型にドーピングするためのこれまでもっとも良く知られた有機物の受容体は、そのエネルギー準位 $E_{Cp,dot}$ のために、およそ $E_{Vp} = -5.0 \sim -5.3$ eVの価電子帯のエネルギー状態を持つ材料を効率よくドーピングすることができる。電界発光を生起させるために最も用いられている材料のアルミニウムトリキノリネート(Alq_3)は、 $E_{Vei} = -5.65$ eVの価電子帯のエネルギー状態を持つ。そのため、p型にドーピングされた層に導入された正孔は、電界発光層との境界でブロックされる($E_{Vp} > E_{Vei}$)。緑色または青色の発光材料の伝導帯は、価電子帯からは非常に大きく乖離しているので(エネルギーギャップ、 $E_{Cei} - E_{Vei}$ が大きい)、n型にドーピングされた層と発光層との間の境界面に関しても、同じことが起こる($E_{Cn} < E_{Cei}$)。しかし、もっぱら良好な変換効率を実現するためには、電子に対しては発光層からp型層に、そして正孔に対しては発光層からn型層に渡る時のエネルギー状態は、前に理論的に理想の場合で述べたように、電子または正孔がそこにおいても効率的にブロックされるような状態でなければならない($E_{Cei} < E_{Cp}$ あるいは $E_{Vei} > E_{Vn}$)。しかし、そのために、電圧が印加された場合に、ドーピングされた層の発光層との境界面において荷電粒子が蓄積されるという結果となる。境界面の両側で相反する電荷が蓄積した場合、例えばエクシプレックスの形成により、非放射再結合が益々発生し、それはまた電気エネルギーから光エネルギーへの変換効率を低減させるものである。すなわち、この層構造を持つLEDにおいては、ドーピングによって動作電圧を低減できるが、ただ効率を犠牲にしてしまうものである。

30

40

【0027】

この発明にもとづき、防御層と組み合わせて、ドーピングされた注入/伝導層を持つOLEDによって、従来の構造の欠点は防止される。図3は、相応の構成を示している。この

50

場合、正孔注入／伝導層と発光層との間には、正孔側の防御層である別の層がある。この層を選択する上で最も重要な条件は、 $E_{V_{blockp}} - E_{V_{cl}} < 0.3 \text{ eV}$ であり、これによって正孔は、正孔伝導防御層／発光層の境界面でブロックされることはなくなる。さらに、 $E_{C_{blockp}} > E_{C_{cl}}$ でなければならず、これによって電子は、発光層から出ることができなくなる。同様に、ならびに同じ論理により、電子側においては、 $E_{C_{blockn}} - E_{C_{cl}} > -0.3 \text{ eV}$ ならびに $E_{V_{blockn}} < E_{V_{cl}}$ でなければならない。現実の材料に関しては、 $E_{V_p} > E_{V_{cl}}$ ならびに $E_{C_n} < E_{C_{cl}}$ である場合においてのみ、効率的なドーピングが可能なので、したがって正孔は、p型にドーピングされた層／正孔側の防御層の境界面と発光層／電子側の防御層の境界面で、電子は、n型にドーピングされた層の電子側の防御層との境界面と発光層の正孔側の防御層との境界面で僅かにブロックされるだけである。そのため、異なる極性の荷電粒子が、それぞれ防御層の厚さによって空間的に分離される。若干の単分子膜によっても、この分離は、非常に効率的にエキシプレックスの形成を防止するので、この防御層に対しては数nmの非常に小さな層厚で十分である。この構成の別の利点は、発光層の励起子の直ぐ近くにドーピングエージェントは、もはや存在しないということであり、その結果ドーピングエージェントによって発光が阻害されるということは、起こりえないこととなる。

【0028】

この構成は、以下の利点を特徴とするものである。

【0029】

- ・低い動作電圧でも発光層に二種類の高い荷電粒子密度
- ・陽極および陰極からp型およびn型にドーピングされた荷電伝導層への荷電粒子の優れた注入
- ・ドーピングされた層における優れた導電率
- ・防御層の厚さが小さいことによる防御層におけるほんの僅かな電圧損
- ・異なる極性の荷電粒子を空間的に分離したことにより、エキシプレックスの形成が無いこと
- ・ドーピングエージェントによる消光が無いこと

これら全体で、この層構造を持つOLEDに関して、低い動作電圧での高い変換効率をもたらすものである。その場合、発光層には、励起子の再結合率を向上させる、文献で周知の混合層、あるいはより高い量子効率を持つ同様に周知の燐光を発する材料系も利用可能である。この発明においては、上述の防御層（一層だけ）と組み合わせて、片側（正孔または電子側）だけにドーピングした層を用いることもできる（図4）。

【0030】

この発明にもとづく層の組み合わせは、必然的に正孔側において、伝導エネルギー準位を段階的に引き上げる $E_A < E_{V_p} < E_{V_{blockp}}$ 、あるいは電子側において、伝導エネルギー準位を段階的に引き下げる $E_K < E_{C_n} < E_{C_{blockn}}$ 結果となる。この発明による（上述したとおりの）構造のエネルギー準位関係は、以下の理由から選択されている。接点から伝導層への注入障壁の問題は、ドーピングされた層のエネルギー帯の歪とそれによるトンネル効果による注入によって解決され、その結果エネルギー準位はそれに関して大きく関係することがなくなった。防御層のエネルギー準位はエキシプレックスの形成を防止する働きを持つ一方、ドーピングする層のエネルギー準位は、入手可能なドーピングエージェントの性能限界のために上述したとおりに選択される。

【0031】

ここでは、有利な実施例として、正孔側だけにp型にドーピングされた注入／伝導層と防御層から成る組み合わせを用いた解決法を示す。このOLEDは、以下の層構成を持つ。

【0032】

1. 陽極：インジウム－錫酸化物（ITO）
2. p型にドーピングされた層： F_4 -TCNQを50：1でドーピングした100nmのスターバーストTDATA
3. 正孔側の防御層：10nmのトリフェニルジアミン（TPD）

4. 電界発光する、(この場合は)従来の電子伝導層: 65 nmの Alq_3
 5. 陰極: アルミニウムと組み合わせた1 nmの LiF (LiF は接点における注入を改善するものである)

混合層(2.)は、混合物の蒸着法により真空中での蒸着処理で製造される。基本的に、そのような層は、例えば、物質を重ねて蒸着した後、場合によっては温度を制御して物質を互いの中に拡散させる方法、あるいは真空中または真空中外で混合済みの物質を更に積層する(例えば、回転塗布する)方法のような、別の方法でも製造することができる。同様に、防御層は、真空中で蒸着されるが、他の方法、例えば真空中または真空中外で回転塗布する方法でも製造可能である。

【0033】

HOMOおよびLUMOエネルギーのエネルギー状態は、次のとおりである。

【0034】

1. ITO仕事関数: $E_A \approx -4.6 \text{ eV}$ (調製に非常に依存する)
2. TDATA: $E_{vp} = -5.1 \text{ eV}$ 、 $E_{cp} \approx -2.6 \text{ eV}$
3. TPD: $E_{vblocp} = -5.4 \text{ eV}$ 、 $E_{cblocp} = -2.3 \text{ eV}$
4. Alq_3 : $E_{ve1} = -5.65 \text{ eV}$ 、 $E_{ce1} = -2.9 \text{ eV}$
5. Al : $E_K = -4.3 \text{ eV}$

この構成では、 $E_{vblocp} - E_{ve1} < 0.3 \text{ eV}$ (差は0.25 eV)、 $E_{cblocp} > E_{ce1}$ (0.6 eV)、および $E_{vp} > E_{vblocp}$ (0.3 eV) という要求条件が満たされている。この有利な実施形態においては、正孔伝導層のLUMO ($TDATA$ E_{cp}) は、明らかに発光層のLUMO (Alq_3 E_{ce1}) より高い (0.3 eV)。しかし、このことは、電子が薄い防御層を通過して発光層から正孔伝導層にトンネリングできないようにするためには、必ずしも無条件に有利なことではない。このOLEDは、5 cd/Aの効率を持ち、3.4 Vで100 cd/m²の発光を示す。ドーピングしない層のTDATAの場合、約7.5 Vでようやく100 cd/m²が得られる。しかし、上述のようなOLEDの場合、TPD防御層が無いと、100 cd/m²とするには8 Vが必要で、効率が10ポイント悪い特性値となる。この実施例は、動作電圧と発光効率の最適化に関して、ドーピングされた伝導層と防御層の組み合わせがいかに有効であることを示すものである。

【0035】

この発明にもとづく素子の別の実施形態は、発光層にさらに追加してより少ない量 (0.1~50%) の発光染料を混ぜることにある (この混入は、この特許の意味におけるドーピングではないが、文献にはドーピングとしても呼ばれており、そのためこの混入物を「発光ドーピングエージェント」と称する)。これは、例えば上記の実施例における Alq_3 のキナクリドン、またはTCCTA (トリカルバゾリルトリフェニルアミン)、BCP (バソクプロイン)、CBP (ジカルバゾールビフェニール) とその同等物のような基質材料における $Ir(ppy)_3$ (トリ2-フェニルピリジン-イリジウム) のような三重項-発光体である。この三重項-発光体に関しては、その発光ドーピングエージェントの濃度は、通常1%より大きい。この材料の組み合わせに関しては、防御層によって、防御層の材料と発光ドーピングエージェント間におけるエキシプレックスの形成が防止されなければならない。すなわち、防御層の材料と基質の材料の分子における電子-正孔対から成るエキシプレックスの形成は、多数荷電粒子が直接 (すなわち防御層分子と発光ドーピングエージェント分子における電子-正孔対から成るエキシプレックスの形成が無くて) 発光ドーピングエージェントの方に状態の移行が可能である限りにおいて、起こりうるものであり、そのことを利用して防御層分子/基質分子におけるエキシプレックスの形成を防止する。そのため、防御層の発光層との接合に関するエネルギー的な条件として、発光ドーピングエージェントのHOMOとLUMOのエネルギー準位の位置は、重要である。

【0036】

a) 正孔側の防御層(3)と発光ドーピングエージェントを持つ発光層(4)に関する条

件：

$E_{vblockp} - E_{vcl dot and} < 0.3 \text{ eV}$ (正孔側の防御層のHOMOエネルギー準位－発光層の発光ドーピングエージェントのHOMOエネルギー準位 $< 0.3 \text{ eV}$)

b) 電子側の防御層 (3') と発光ドーピングエージェントを持つ発光層 (4) に関する条件：

$E_{cblockn} - E_{cel} > -0.3 \text{ eV}$ (電子側の防御層のLUMOエネルギー準位－発光層の発光ドーピングエージェントのLUMOエネルギー準位 $> -0.3 \text{ eV}$)

【図面の簡単な説明】

【図1】理論的に理想の不純物を添加したOLED構造

10

【図2】実際に存在する、防御層を持たない不純物を添加したOLED

【図3】防御層を持つ不純物を添加したOLED

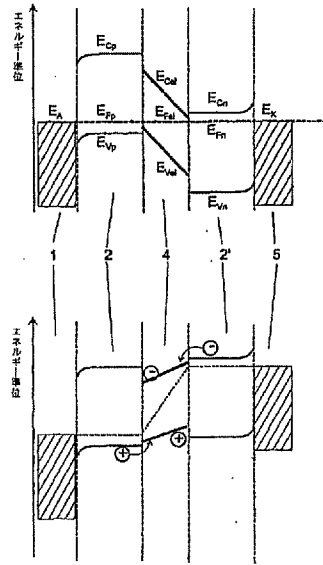
【図4】不純物を添加した防御層を持つ、正孔側だけに不純物を添加したOLED

【符号の説明】

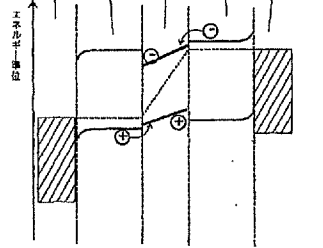
E_A	陽極の仕事関数	
E_{vp}	正孔の注入／伝導層の最高占有分子エネルギー準位 (価電子帯におけるHOMO)	
E_{cp}	正孔の注入／伝導層の最低非占有分子エネルギー準位 (伝導帯またはLUMO)	
$E_{cp dot}$	p型にドーピングされた材料 (受容体) のLUMOエネルギー準位	20
E_{fp}	p型にドーピングされた層のフェルミ準位	
$E_{vblockp}$	正孔側の防御層のHOMOエネルギー準位	
$E_{cblockp}$	正孔側の防御層のLUMOエネルギー準位	
$E_{fblockp}$	正孔側の防御層のフェルミ準位	
E_{vel}	発光層のHOMOエネルギー準位	
E_{cel}	発光層のLUMOエネルギー準位	
E_{fel}	発光層のフェルミ準位	
$E_{vblockn}$	電子側の防御層のHOMOエネルギー準位	
$E_{cblockn}$	電子側の防御層のLUMOエネルギー準位	
$E_{fblockn}$	電子側の防御層のフェルミ準位	30
E_{vn}	電子の注入／伝導層のHOMOエネルギー準位	
E_{cn}	電子の注入／伝導層のLUMOエネルギー準位	
E_{vndot}	n型にドーピングされた材料 (ドナー) のHOMOエネルギー準位	
E_{fn}	電子の注入／伝導層のフェルミ準位	
E_K	陰極の仕事関数	
1	陽極	
2	正孔伝導層	
2'	電子伝導層	
3	正孔側の防御層	
3'	電子側の防御層	40
4	発光層	
5	陰極	
6	電子伝導／発光層	

【図 1】

外部電圧を
印加しない
場合

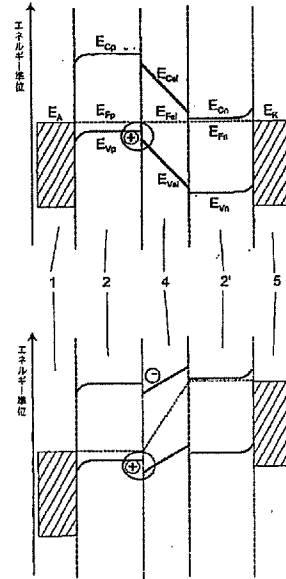


外部電圧を
印加した
場合

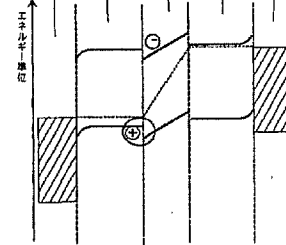


【図 2】

外部電圧を
印加しない
場合

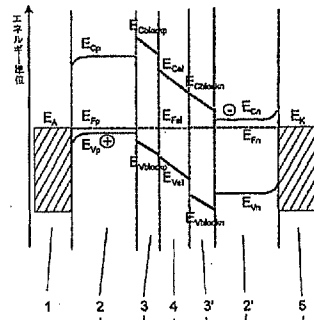


外部電圧を
印加した
場合

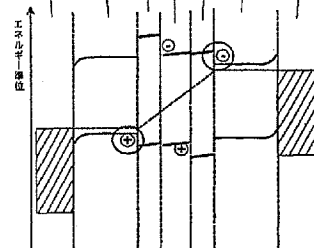


【図 3】

外部電圧を
印加しない
場合

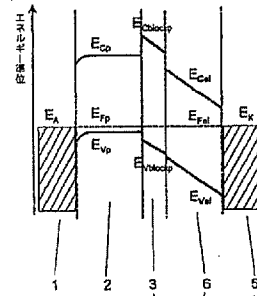


外部電圧を
印加した
場合



【図 4】

外部電圧を
印加しない
場合



外部電圧を
印加した
場合

